



Universiteit
Leiden

The Netherlands

Nuclear quantum effects in solid water: new insights from computational modeling

Rasti, S.

Citation

Rasti, S. (2022, October 25). *Nuclear quantum effects in solid water: new insights from computational modeling*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3484763>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3484763>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

IJs, de vaste vorm van water, speelt een belangrijke rol op onze planeet en in het hele universum. Ondanks het feit dat een individuele watermolecuul een zeer eenvoudige structuur heeft, kan de chemische binding van het molecuul in de vaste fase verrassend complex zijn. Tegenwoordig maken atomistische computermodellen het mogelijk deze eigenschappen te beschrijven en te begrijpen op een manier die lange tijd niet mogelijk was. Chemische interactiepotentialen vormen de kern van deze atomistische modellen. In oplopende volgorde van complexiteit zijn deze potentialen gebouwd op basis van eenvoudige paarpotentialen, polariseerbare krachtvelden, en berekeningen met dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT). Het is een voortdurende wetenschappelijke uitdaging om deze potentialen verder te verbeteren en te testen. Dit proefschrift tracht een antwoord te geven op de volgende onderzoeksvragen: (i) Hoe belangrijk is de bijdrage van de nulpunsvibratieënergie aan de thermodynamische eigenschappen van de fasen van ijs? (ii) Hoe nauwkeurig kunnen de beschikbare interactiepotentialen het (kleine) verschil in ijskristallen met betrekking tot nucleaire kwantumeffecten modelleren? (iii) Moeten interactiepotentialen worden verbeterd wanneer rekening wordt gehouden met nucleaire kwantumeffecten in ijs?

Hoofdstuk 3 presenteert een systematische vergelijking van veel gebruikte vaste-ladingpaarpotentialen en DFT op basis van van verschillende uitwisselingcorrelatiedichtheidsfunctionalen (UC-DF) voor zeven waterstof-geordende kristallijne ijsfasen (Ih, IX, II, XIII, XIV, XV, VIII). De UC-DF's omvatten de zogenaamde "local density approximation" (LDA-), "generalized gradient approximation" (GGA-) en meta-GGA-functionalen, alsmede verschillende uitbreidingen om rekening te houden met van der

Waals-interacties. Uitgaande van ruimte-groep-beperkte geoptimaliseerde structuren voor alle ijsfasen, worden zeer nauwkeurige fononberekeningen uitgevoerd in de quasi-harmonische benadering. De resulterende nulpuntsenergieën (NPE's) hebben een veel sterker effect op de cohesie-energieën en evenwichtsvolumes voor de krachtvelden dan voor DFT en resulteren in een betere overeenkomst met experimentele gegevens voor de eerstgenoemden. Wanneer NPE's worden meegenomen, leveren de krachtvelden evenwichtsvolumes en cohesie-energieën op die beter overeenkomen met experimentele gegevens dan de meeste dichtheidsfunctionalen. Om dit verder te analyseren is een decompositie van de cohesie-energieën in intramoleculaire deformatie-, elektrostatiche en vdW-bijdragen uitgevoerd. Deze decompositie laat zien dat intramoleculaire deformatie wordt overgecompenseerd door elektrostatica en het attractieve deel van de Lennard-Jones potentialen in het geval van de krachtvelden. De elektrostatica is ook de dominante en typisch de grootste bindingsbijdrage voor de DFT-methoden. De bijdragen aan de nulpuntsenergie worden verder geanalyseerd door vergelijking van de frequentieverschuivingen in de OH-trillingen als gevolg van volumeveranderingen met beschikbare experimentele gegevens van Raman-spectroscopie. Alle krachtvelden geven een kleinere roodverschuiving van deze vibraties bij compressie dan alle hier beschouwde UC-DF's, en dit is verantwoordelijk voor het grotere effect van de NPE's op de energie-volume curves.

Zoals bediscussieerd in hoofdstuk 4 is de overgangsenthalpie van ijs II naar ijs Ic met behulp van calorimetrie gemeten als $+40 \text{ J mol}^{-1}$ voor H_2O en -140 J mol^{-1} voor D_2O , resulterend in een isotoopeffect van ongeveer 180 J mol^{-1} . Een hiërarchie van theoretische uitdrukkingen voor de overgangsenthalpie wordt gebruikt om rekening te houden met meer, en met subtielere bijdragen. Naast de nulpuntenergie wordt uiteindelijk ook rekening gehouden met de gewoonlijk verwaarloosde configuratiele entropie, omdat ijs II een waterstof-gordende fase en ijs Ic een waterstof-ongordende fase is. De uitdrukkingen worden rekenkundig geëvalueerd met behulp van twee krachtvelden, q-TIP4P/F en MB-pol, waarvan bekend is dat ze goed presteren voor de berekening van de cohesie-energie en de vibratie-eigenschappen van verschillende fasen van ijs. Daartoe worden zeer nauwkeurige fononberekeningen onder gebruik van de quasi-harmonische

benadering (QHB) uitgevoerd. Aangezien het feit dat de gemeten overgangsenthalpie één tot twee orden van grootte kleiner zijn dan wat gewoonlijk wordt beschouwd als chemische nauwkeurigheid (4 kJ) in computermodellen, is het niet verrassend dat de tekenverandering niet kan worden gereproduceerd. Beide krachtvelden geven echter het isotoopeffect als gevolg van voornamelijk de nulpuntenergieverschillen tussen de H₂O en overeenkomstige D₂O fasen van ijs, en wel in redelijke overeenstemming met de metingen: q-TIP4P/F kan ongeveer 3/4 van het isotoopeffect verklaren, terwijl MB-pol slechts ongeveer 1/3 er van beschrijft.

In hoofdstuk 5 wordt een potentiële energie-functie voor de beschrijving van een systeem van flexibele H₂O moleculen ontwikkeld op basis van de enkelvoudige centrum-multipoolexpansie van de elektrostatische interactie (afkorting SCME in het Engels). Dit SCME/f genoemde model bevat de variatie van het moleculaire kwadropoolmoment en het dipoolmoment met veranderingen in bindingslengte en -hoek om de resultaten van "high-level" elektronische structuurberekeningen te kunnen reproduceren. De multipooluitbreiding omvat ook vaste oktupool- en hexadecapoolmomenten, alsmede anisotrope dipool-dipool-, dipool-kwadropool- en kwadropool-quadropool polarisatie tensoren. Het model bevat vijf aanpasbare parameters die betrekking hebben op de afstotende interactie en dempingsfuncties in de elektrostatische en dispersie-interacties. Hun waarden worden aangepast om de laagste energie-isomeren van kleine clusters, (H₂O)_n met $n = 2 - 6$, te reproduceren, evenals gemeten eigenschappen van het Ih ijskristal. Berekeningen van het energieverschil tussen de verschillende isomeerconfiguraties van de clusters laten zien dat SCME/f goede overeenstemming geeft met resultaten van elektronische structuurberekeningen en een aanzienlijke verbetering betekent ten opzichte van de eerder gepresenteerde starre SCME-potentiaalfunctie. Analyse van de trillingsfrequenties van de clusters en de structurele eigenschappen van ijs Ih-kristal tonen het belang aan van een nauwkeurige beschrijving van de variatie van het kwadropoolmoment met de moleculaire structuur.

In hoofdstuk 6 wordt het volume-isotoopeffect (VIE) van ijs Ih computationeel bestudeerd. Nucleaire kwantumeffecten in de Helmholtz-vrije energie worden meegenomen

op basis van de QHB en geëvalueerd via uitgebreide berekeningen aan de fononen. De nadruk ligt op de recent ontwikkelde polariseerbare "many body" potentialen als interactiemodellen. Een daarvan (MB-pol) blijkt de VIE van ijs Ih in zeer goede overeenstemming te beschrijven met de meest recente neutrondiffractiemetingen - veel beter dan DFT-berekeningen met het PBE-functionaal. Met behulp van de MB-pol energie-decompositie is een verrassend grote invloed van de coöperatieve interactie tussen drie watermoleculen op het VIE en de temperatuurafhankelijkheid daarvan gevonden. Een decompositie van de bijdragen tot de nulpuntsdruk samen met een tot nu toe niet meegenomen Raman spectroscopie meetwaarden betreffende OH-trillingen in H₂O-ijs Ih onthullen de drijvende kracht achter de VIE: de delicate competitie tussen OH-trillingen en de zogenaamde libratie modes.